

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

ĐỖ THỊ NGỌC ÁNH

**NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CuS/ITO BẰNG
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN
DIỆN HÓA GLUCOSE VÀ BƯỚC ĐẦU XÁC ĐỊNH HÀM
LƯỢNG GLUCOSE TRONG HUYẾT THANH**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

THÁI NGUYÊN – 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

ĐỖ THỊ NGỌC ÁNH

**NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CuS/ITO BẰNG
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN
ĐIỆN HÓA GLUCOSE VÀ BƯỚC ĐẦU XÁC ĐỊNH HÀM
LƯỢNG GLUCOSE TRONG HUYẾT THANH**

Hóa Phân Tích

Mã ngành: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Quốc Dũng

THÁI NGUYÊN - 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: *“Nghiên cứu, chế tạo điện cực CuS/ITO bằng phương pháp điện hóa ứng dụng trong cảm biến điện hóa glucose và bước đầu xác định hàm lượng glucose trong huyết thanh”* là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Thái Nguyên, tháng 04 năm 2018

Tác giả luận văn

Đỗ Thị Ngọc Ánh

**Xác nhận của
Trưởng khoa chuyên môn**

**Xác nhận
của giáo viên hướng dẫn**

PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

TS. Nguyễn Quốc Dũng

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin gửi lời cảm ơn chân thành **TS. Nguyễn Quốc Dũng**, là thầy giáo trực tiếp hướng dẫn em hoàn thành luận văn này. Cảm ơn các thầy, cô giáo Khoa Hóa học, các thầy cô Phòng Đào tạo, các thầy cô trong Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu, để hoàn thành luận văn khoa học.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo và các cán bộ phòng thí nghiệm Hoá lý - Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên và các bạn đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới **TS. Đặng Văn Thành**, Bộ môn Vật lý - Lý Sinh, Trường Đại học Y - Dược đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Báo cáo này được sự hỗ trợ to lớn từ nguồn kinh phí của đề tài nghiên cứu NAFOSTED mã số 103.02-2016.63 do **TS. Nguyễn Quốc Dũng** chủ trì. Tôi xin trân thành biết ơn sự giúp đỡ to lớn này.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn, để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 04 năm 2018

Tác giả

Đỗ Thị Ngọc Ánh

MỤC LỤC

Trang

| | |
|---|-----------|
| Trang bìa phụ | |
| Lời cam đoan | i |
| Lời cảm ơn | ii |
| Mục lục | iii |
| Danh mục các kí hiệu và chữ viết tắt..... | iv |
| Danh mục bảng biểu | v |
| Danh mục các hình | vi |
| MỞ ĐẦU | 1 |
| Chương 1. TỔNG QUAN | 3 |
| 1.1. Khái niệm cảm biến sinh học Glucose | 3 |
| 1.2. Các thể hệ cảm biến glucose..... | 5 |
| 1.2.1. Cảm biến sinh học glucose thể hệ thứ nhất..... | 5 |
| 1.2.2. Cảm biến sinh học glucose thể hệ thứ hai..... | 6 |
| 1.2.3. Cảm biến sinh học glucose thể hệ thứ ba..... | 6 |
| 1.2.4. Cảm biến sinh học glucose không có enzym | 7 |
| 1.3. Cảm biến điện hóa glucose sử dụng hệ ba điện cực | 13 |
| 1.3.1. Hệ ba điện cực trong điện hóa học..... | 13 |
| 1.3.2. Các kĩ thuật đo sử dụng hệ ba điện cực ứng dụng trong cảm biến sinh học..... | 15 |
| 1.4. Cảm biến điện hóa phân tích nồng độ glucose dựa trên điện cực CuS | 16 |
| Chương 2. THỰC NGHIỆM | 18 |
| 2.1. Dụng cụ, thiết bị, hóa chất | 18 |
| 2.1.1. Dụng cụ và thiết bị | 18 |
| 2.1.2. Hóa chất..... | 18 |
| 2.1.3. Xử lý đế ITO | 18 |
| 2.2. Chế tạo điện cực | 19 |
| 2.2.1. Chế tạo Cu..... | 19 |
| 2.2.2. Chế tạo CuS..... | 19 |
| 2.2.3. Tiến hành phủ CuS lên đế ITO | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3. Các phương pháp nghiên cứu | 19 |
| 2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) | 19 |
| 2.3.2. Phương pháp phổ Raman | 21 |
| 2.3.3. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) | 21 |
| 2.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực CuS/ITO đối với glucose..... | 22 |
| 2.5. Xác định nồng độ glucose trong dung dịch | 22 |
| 2.6. Nghiên cứu trên mẫu thực..... | 22 |
| Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 22 |
| 3.1 Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu Cu và CuS | 23 |
| 3.2 Tính điện hóa của điện cực CuS/ITO xác định nồng độ glucose trong nước | 27 |
| 3.3. Phương pháp chronoamperometry (CA) phân tích nồng độ glucose trong dung dịch..... | 33 |
| 3.4. Phương pháp amperometry (AP) phân tích nồng độ glucose trong dung dịch 40 | |
| 3.5. Bước đầu ứng dụng của điện cực xác định trên mẫu thực..... | 43 |
| KẾT LUẬN..... | 49 |
| KIẾN NGHỊ..... | 50 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 51 |
| PHỤ LỤC | |

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

| Tên tiếng việt | Tên tiếng Anh | Viết tắt |
|------------------------------|---|----------|
| Indi Thiếc Oxit | Indium Tin Oxide | ITO |
| Hiển vi điện tử quét bề mặt | Scanning Electronic Microscope | SEM |
| Nhiễu xạ tia X | X-ray Diffraction | XRD |
| Phổ tán sắc năng lượng tia X | Energy-dispersive X-ray spectroscopy | EDS |
| Trừ dòng nền | | TDN |
| Quá trình điện di | Electrophoresis deposition process | EDP |
| Chronoamperometry | Chronoamperometry | CA |
| Amperometry | Amperometry | AP |

DANH MỤC BẢNG BIỂU

| | |
|---|----|
| Bảng 3.1. Bảng so sánh đối với các thế khi đo Chrono amperometry | 40 |
| Bảng 3.2. Bảng so sánh đối với các thế khi đo Amperometry | 43 |
| Bảng 3.3. Kết quả xác định nồng độ glucose trong mẫu huyết thanh bằng phương pháp CA sử dụng điện cực CuS/ITO ở thế 0,45V | 44 |
| Bảng 3.4. Kết quả xác định nồng độ glucose trong mẫu huyết thanh bằng phương pháp CA sử dụng điện cực CuS/ITO ở thế 0,4V | 45 |
| Bảng 3.5. Kết quả xác định nồng độ glucose trong mẫu huyết thanh bằng phương pháp CA sử dụng điện cực CuS/ITO ở thế 0,35V | 46 |
| Bảng 3.6. Kết quả xác định nồng độ glucose trong mẫu huyết thanh bằng phương pháp AP sử dụng điện cực CuS/ITO ở thế 0,35V | 48 |

DANH MỤC CÁC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1.1. Sơ đồ cảm biến sinh học | 4 |
| Hình 1.2. Sự chuyển hóa các dạng glucose và tỉ lệ trong pH=7..... | 8 |
| Hình 1.3. Minh họa thuyết hấp phụ đồng tâm với các điểm hấp phụ được đề xuất bởi Pletcher | 9 |
| Hình 1.4. Mô hình IHOAM với M^* là tâm hấp phụ kim loại dạng khử và $M[OH]ads$ là hidroxit hấp phụ dạng oxi hóa..... | 10 |
| Hình 1.5. Quá trình oxi hóa glucose thành glucolactone sau đó thủy phân thành axit gluconic | 11 |
| Hình 1.6. Cơ chế xúc tác của điện cực Ni, NiO | 12 |
| Hình 1.7. Sơ đồ cơ chế của các thế hệ cảm biến sinh học glucose..... | 13 |
| Hình 1.8. Sơ đồ cấu tạo của hệ 3 điện cực..... | 14 |
| Hình 2.1. Sơ đồ cấu tạo của kính hiển vi quét điện tử (SEM)..... | 20 |
| | |
| Hình 3.1. Ảnh SEM của Cu & CuS dạng bột: (a) Cu; (b) CuS..... | 23 |
| Hình 3.2. Ảnh SEM của CuS trên đế ITO | 24 |
| Hình 3.3. Phổ EDS của CuS trên đế ITO | 25 |
| Hình 3.4. Phổ Raman của CuS: (a) CuS ở dạng bột; (b) CuS màng trên đế ITO | 26 |
| Hình 3.5. Quá trình quét thế vòng với tốc độ quét thế 20 mV/s của điện cực (a) ITO và (b) CuS/ITO trong NaOH 0,1M..... | 28 |
| Hình 3.6. Sơ đồ oxi hóa glucose trên điện cực CuS | 29 |
| Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li nền đối với quá trình phản ứng glucose tại điện cực: a) NaOH 0,01M; b) NaOH 0,1M; c) NaOH 1M | 30 |
| Hình 3.8. Dòng TDN của điện cực CuS/ITO đối với các nồng độ chất điện li NaOH khác nhau: a) NaOH 0,01M; b) NaOH 0,1M; c) NaOH 1M | 32 |
| Hình 3.9. Dòng CA của điện cực CuS/ITO trong dung dịch NaOH 0,1M khi không có và khi có mặt glucose 1 mM..... | 34 |
| Hình 3.10. Sự phụ thuộc mật độ dòng của điện cực CuS/ITO khi không có mặt và khi có mặt glucose 1 mM ở các thế: a) 0,35V; b) 0,4V; c) 0,45V; d) 0,5V; e) 0,55V; f) 0,6V; g) 0,65V; h) sự phụ thuộc dòng TDN của điện cực vào các thế khác nhau | 35 |
| Hình 3.11. Dòng CA của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,35V: a) từ 0 đến 100 μ M; b) từ 0 đến 2000 μ M; c) Sự phụ thuộc dòng CA sau 20 giây của điện cực đối với glucose ở nồng độ từ 10 μ M đến 2 mM | 36 |

| | |
|---|----|
| Hình 3.12. Dòng CA của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,4V: a) từ 0 đến 100 μM ; b) từ 0 đến 2000 μM ; c) Sự phụ thuộc dòng CA sau 20 giây của điện cực đối với glucose ở nồng độ từ 10 μM đến 2 mM | 37 |
| Hình 3.13. Dòng CA của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,45V: a) từ 0 đến 100 μM ; b) từ 0 đến 2000 μM ; c) Sự phụ thuộc dòng CA sau 20 giây của điện cực đối với glucose ở nồng độ từ 10 μM đến 2 mM | 38 |
| Hình 3.14. Dòng CA của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,5V: a) từ 0 đến 100 μM ; b) từ 0 đến 2000 μM ; c) Sự phụ thuộc dòng CA sau 20 giây của điện cực đối với glucose ở nồng độ từ 10 μM đến 2 mM | 39 |
| Hình 3.15. Dòng amperometry của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,35V | 41 |
| Hình 3.16. Dòng amperometry của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,4V | 41 |
| Hình 3.17. Dòng amperometry của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,45V | 42 |
| Hình 3.18. Dòng amperometry của điện cực đối với nồng độ glucose ở thế 0,5V | 42 |
| Hình 3.19. Dòng CA phụ thuộc vào nồng độ mẫu thực ở thế 0,45V (* chỉ các mẫu glucose trong nước) | 44 |
| Hình 3.20. Dòng CA phụ thuộc vào nồng độ mẫu thực ở thế 0,4V (* chỉ các mẫu glucose trong nước) | 45 |
| Hình 3.21. Dòng CA phụ thuộc vào nồng độ mẫu thực ở thế 0,35V (* chỉ các mẫu glucose trong nước) | 46 |
| Hình 3.22. Dòng AP phụ thuộc vào nồng độ mẫu thực ở thế 0,35V (* chỉ các mẫu glucose trong nước) | 47 |